

Особенности поведения кислорода в кремнии, легированном оловом

© Ю.В. Помозов, М.Г. Соснин, Л.И. Хируненко¹, В.И. Яшник

Институт физики Национальной академии наук Украины,
03650 Киев, Украина

(Получена 25 февраля 2000 г. Принята к печати 1 марта 2000 г.)

Проводится исследование влияния олова на спектры поглощения кислорода и на процессы образования низкотемпературных термодоноров ($T = 450^\circ\text{C}$) в кремнии. Проводится сравнение с влиянием германия и углерода. Обнаружено, что легирование кремния оловом, подобно легированию германием и углеродом, приводит к снижению эффективности образования термодоноров. Показано, что эффект подавления образования термодоноров зависит от величины упругих напряжений, создаваемых изовалентными примесями в кремнии: чем больше деформационный заряд примеси, тем при меньших концентрациях наблюдаются сравнимые эффекты.

Широкое применение полупроводниковых приборов в различных отраслях техники ставит задачу создания новых материалов и приборов на их основе, отличающихся высоким быстродействием, повышенной радиационной и термической стабильностью. Последнее время значительное внимание уделяется исследованию изовалентно-легированных полупроводников. Такие примеси электрически пассивны, практически не влияют на исходные параметры полупроводника, но, являясь источниками внутренних упругих напряжений, в зависимости от соотношения ковалентных радиусов атомов матрицы и изовалентной примеси могут эффективно взаимодействовать либо с вакансиями, либо с междоузлиями [1–5]. Это свойство изовалентных примесей (ИВП) может быть использовано для целенаправленного влияния на процессы дефектно-примесного взаимодействия как при выращивании полупроводников, так и при различных внешних воздействиях (например, облучение или термообработка).

В кремнии изовалентными примесями являются углерод, германий, олово и свинец. Известно, что углерод, германий и олово в значительной степени влияют на процессы радиационного дефектообразования [1–3, 6–8], при этом углерод эффективно взаимодействует с междоузлиями [2, 8], а германий и олово с вакансиями [1, 3, 6, 8]. Что касается влияния этих примесей на процессы термического дефектообразования, то известно, что углерод и германий подавляют образование термодоноров (ТД) в кремнии [9–12]. Влияние олова на процессы образования термодоноров в кремнии практически не изучалось. Так, например, в работе [13] отмечается, что при концентрациях олова менее $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ не наблюдается влияния легирования на процессы преципитации кислорода. Влияние свинца на дефектообразование в кремнии, насколько нам известно, не изучалось, очевидно, вследствие трудности выращивания таких кристаллов.

В настоящей работе приводятся полученные данные о свойствах кислорода и эффективности образования низкотемпературных ($T = 450^\circ\text{C}$) термодоноров в кремнии,

легированном оловом, и сравнение с результатами для образцов, легированных германием и углеродом.

Исследовались монокристаллы Si(Sn) *n*-типа (фосфор) проводимости, выращенные методом Чохральского. Содержание фосфора составляло $(2–4) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Концентрации кислорода и углерода, определенные по полосам поглощения 9 и 16 мкм, составляли $(7–8) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $(2–3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Содержание олова определялось нейтронно-активационным анализом и с помощью рентгеновского микроанализатора SP-733 и изменялось от 10^{18} до $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Изучались кристаллы сразу после выращивания и после отжига при $T = 450^\circ\text{C}$ на воздухе суммарной продолжительностью до 150 ч. Перед отжигом проводилась предварительная термообработка исследуемых образцов при $T = 770^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. Перед измерениями стравливалась окисная пленка с поверхности образцов в HF. Изучались спектры поглощения кислорода и термодоноров, а также измерялись концентрации кислорода и носителей заряда после каждых 20 ч термообработки с помощью исследований инфракрасного поглощения и эффекта Холла. Спектры поглощения изучались с помощью инфракрасного фурье-спектрометра IFS-113v при $T = 4.2$ и 300 К при спектральном разрешении $0.25–1 \text{ см}^{-1}$.

Спектр поглощения межузельного кислорода в области колебания ν_3 при $T \approx 4.2 \text{ К}$, как известно, состоит из полосы 1136.4 см^{-1} , которая имеет тонкую структуру на низкочастотном крыле, связанную с изотопическим составом кремния (^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si) [14]. Было обнаружено, что возмущения, возникающие при легировании кремния ИВП вследствие их расположения в ближайших координационных сферах относительно кислорода, приводят к появлению в области колебания ν_3 дополнительных линий поглощения [9, 15–17]. На рис. 1 приведены спектры поглощения в области колебания ν_3 , полученные нами для исследуемых образцов кремния с содержанием олова до $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Из рис. 1 видно, что с повышением концентрации олова в спектре со стороны низких частот от полос поглощения кислорода, характерных для кремния, наблюдается появление трех дополнительных линий поглощения с частотами 1129.7, 1124.8 и 1109.2 см^{-1} . Интенсивности этих ли-

¹ Факс: 380 44 265 55 88
E-mail: lukh@iop.kiev.ua

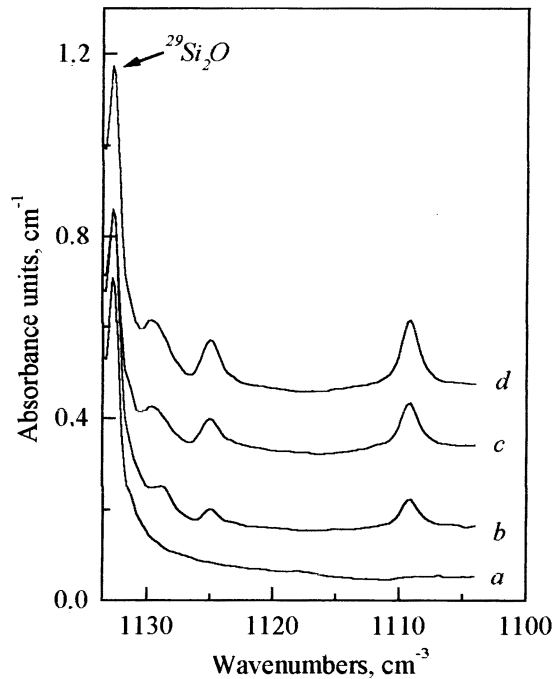


Рис. 1. Спектр поглощения кислорода в области колебания ν_3 в $\text{Si}(\text{Sn})$. $N_{\text{Sn}} \cdot 10^{18}$, cm^{-3} : $a - 0$, $b - 2$, $c - 6$, $d - 19$.

ний растут с увеличением содержания олова. Согласно модели, предложенной Ямадой-Канетой с соавт. [15], эти полосы поглощения можно объяснить как колебания кислорода, возмущенного атомами олова, расположенными в ближайших координационных сферах. Аналогичная трехкомпонентная структура была нами обнаружена и в образцах, легированных германием и углеродом [17]. Было также показано, что сдвиг колебательных мод кислорода в кремнии для всех ИВП происходит в сторону низких частот независимо от знака деформации, который создается ИВП (ковалентный радиус углерода $R_{\text{C}} \leq R_{\text{Si}}$, а германия и олова — $R_{\text{Sn}}, R_{\text{Ge}} \geq R_{\text{Si}}$).

Известно, что в случае появления источника деформации вблизи молекулы в молекуле возникают квазиупругие силы, препятствующие изменению расстояния между атомами и угла между связями. Причем для изогнутой трехатомной молекулы, каковой является и Si_2O , квазиупругие силы, возникающие при изменении углов, значительно меньше квазиупругих сил, препятствующих изменению длин связей [18]. Таким образом, изменение частоты колебания при появлении источника деформации вблизи молекулы в основном будет определяться изменением угла между связями. В кремнии квазимолекула Si_2O "жестко" связана с соседними атомами кремния и угол 2α между связями составляет около 164° [19]. Известно также, что, например, в органосиликонах, где квазимолекула Si_2O может ориентироваться свободно, угол между связями в Si_2O составляет около 148° [20]. Сдвиг полос поглощения в одну и ту же сторону для всех ИВП в кремнии может свидетельствовать о том, что квазимолекула Si_2O ,

имеющая шестикратное ориентационное вырождение, стремится ориентироваться при возникновении источника деформации независимо от его знака таким образом, чтобы создавалось уменьшение угла в квазимолекуле, т.е. знак деформации, возникающей при легировании кремния ИВП, определяет направление смещения (ориентации) кислорода. Эта особенность влияния всех ИВП на колебательную моду кислорода в кремнии предполагает также аналогичность их влияния на потенциальный барьер для диффузии кислорода, что может сказаться на процессах преципитации кислорода при термообработке независимо от механизма образования термодоноров (например, диффузия атомов кислорода или димеров).

Германий и углерод, как известно, в значительной степени подавляют образование кислородосодержащих термодоноров в кремнии. В связи с этим интересным представляется исследование процессов термического дефектообразования в $\text{Si}(\text{Sn})$. На рис. 2 приведены полученные спектры поглощения исследуемых кристаллов $\text{Si}(\text{Sn})$ в области поглощения ТД⁰ для образцов, прошедших термообработку в течение 150 ч. Из сравнения вида спектров видно, что при одинаковых временах термообработки спектры поглощения в области ТД⁰ в $\text{Si}(\text{Sn})$ по сравнению с кремнием практически не изменяются до концентраций олова $(1-2) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, наблюдается лишь незначительное изменение соотношения интенсивностей некоторых линий. При концентрациях олова в образцах $N_{\text{Sn}} > 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ происходит постепенное уширение линий поглощения ТД⁰ и вследствие этого перекрытие отдельных линий, а также значительное снижение их интенсивности (рис. 2, c). При содержании олова $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ в пределах чувствительности экспе-

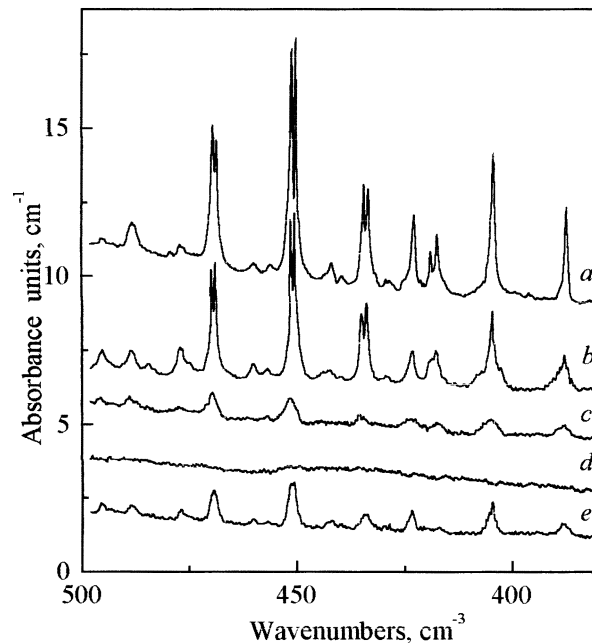


Рис. 2. Спектр поглощения ТД⁰ в $\text{Si}(\text{Sn})$ и $\text{Si}(\text{C})$. $N_{\text{Sn}} \cdot 10^{18}$, cm^{-3} : $a, e - 0$, $b - 2$, $c - 6$, $d - 19$. $N_{\text{C}}, \text{cm}^{-3}$: $a - 2 \cdot 10^{16}$, $e - 1.5 \cdot 10^{18}$.

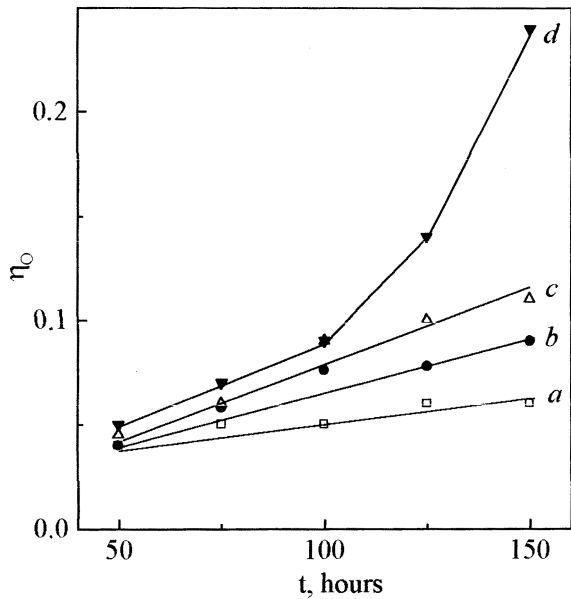


Рис. 3. Зависимость η_0 от содержания Sn в Si и времени отжига при $T = 450^\circ\text{C}$. $N_{\text{Sn}} \cdot 10^{18}$, cm^{-3} : a — 0, b — 2, c — 6, d — 19.

римента спектры поглощения не наблюдаются. Если сравнить полученные в работе результаты с данными, полученными нами ранее для кремния, легированного германием [16], то видна их полная идентичность: с увеличением содержания обеих ИВП наблюдается уширение линий поглощения с дальнейшим их перекрытием и резким снижением интенсивности. Отличаются только концентрации ИВП, при которых наблюдаются сравнимые эффекты, — в случае олова они приблизительно на порядок ниже, чем для германия. Проведенные исследования показали, что аналогичные изменения вида спектра поглощения наблюдаются также и для кристаллов, легированных углеродом (рис. 2, e). Однако вследствие низкой предельной растворимости углерода в кремнии не достигается ситуация сильного размытия линий поглощения, как в случае с оловом и германием. К сравнимым изменениям вида спектров поглощения ТД⁰ приводит, например, легирование углеродом с концентрацией около $1.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, оловом — $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ и германием — $7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Если сравнить концентрации ИВП, приводящие к идентичным изменениям спектров, с их деформационными зарядами A (изменение объема элементарной ячейки кристалла при внедрении одного атома примеси), которые соответственно равны $|A_{\text{C}}| = 16.5 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^{-3}$, $|A_{\text{Sn}}| = 8 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^{-3}$ и $|A_{\text{Ge}}| = 1.2 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^{-3}$ [21], то видно, что чем больше эта величина, тем меньше необходимая концентрация ИВП для достижения сравнимых эффектов. Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о том, что легирование кремния Sn, Ge и C приводит к идентичным изменениям вида спектров поглощения термодоноров. Однако эффект зависит от величины упругих напряжений, создаваемых ИВП в кремнии: чем больше деформаци-

онный заряд ИВП, тем при меньших концентрациях наблюдаются сравнимые эффекты.

Для исследуемых образцов в процессе термообработки измерялся также относительный уход оптически активного кислорода $\eta_0(t) = 1 - N_{\text{O}}(t)/N_{\text{O}}(0)$, где $N_{\text{O}}(0)$ — исходная концентрация кислорода в образцах, а $N_{\text{O}}(t)$ — концентрация после t часов термообработки. Полученные результаты приведены на рис. 3. Если для кремния с увеличением времени термообработки уход оптически активного кислорода увеличивается, то при содержании олова в кремнии $N_{\text{Sn}} \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ уход кислорода в образцах резко падает, и при $N_{\text{Sn}} \geq 4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ практически не наблюдаются изменения концентрации кислорода со временем термообработки (определенные величины находятся в пределах чувствительности эксперимента).

Для этих же кристаллов из исследований эффекта Холла были измерены концентрации термодоноров, приведенные на рис. 4. Как видно, увеличение концентрации олова приводит к резкому снижению эффективности введения термодоноров и при содержании олова $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ их концентрация порядка $4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, что согласуется с данными, полученными при исследовании спектров поглощения. Для кремния при той же длительности термообработки концентрация термодоноров составляет $2.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (точка на оси ординат на рис. 4).

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что легирование кремния оловом, подобно легированию германием и углеродом, приводит к снижению эффективности введения низкотемпературных термодоноров. Показано, что эффект подавления образования термодоноров в кремнии с ИВП зависит от величины упругих напряжений, создаваемых ИВП в кремнии: чем больше деформационный заряд ИВП, тем при меньших концентрациях наблюдаются сравнимые эффекты.

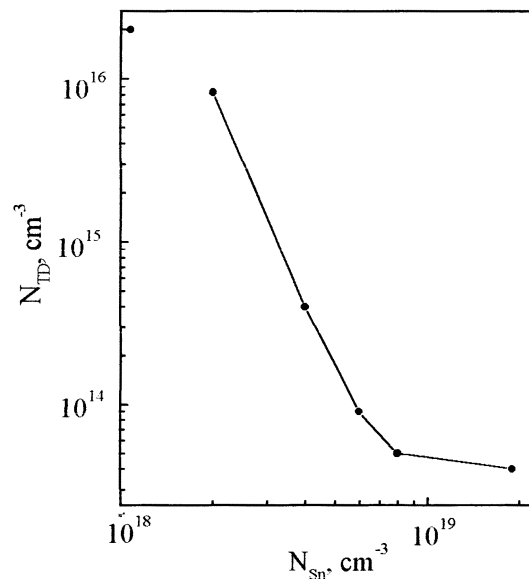


Рис. 4. Зависимость концентрации термодоноров от содержания Sn в Si. Время отжига 150 ч.

Список литературы

- [1] G.D. Watkins. Trans. IEEE. **NS-16**, 13 (1969).
- [2] A.R. Bean, R.C. Newman, R.S. Smith. J. Phys. Chem. Sol., **31**, 739 (1970).
- [3] G.D. Watkins. Phys. Rev. B, **12**, 4383 (1975).
- [4] В.К. Баженов, В.И. Фистуль. ФТП, **18**, 1345 (1984).
- [5] Е.В. Соловьева, М.Г. Мильвидский. ФТП, **17**, 2022 (1983).
- [6] М.Г. Соснин, Б.М. Туровский, В.И. Шаховцов, В.Л. Шиндич. ФТП, **16**, 577 (1982).
- [7] G. Davies, A.S. Oates, R.C. Newman, R. Woolley, E.C. Lightowers, M.J. Binns, J.G. Wilkes. J. Phys. C: Sol. St. Phys., **19**, 841 (1986).
- [8] Л.И. Хируненко, В.И. Шаховцов, В.К. Шинкаренко, Л.И. Шпинар, И.И. Ясковец. ФТП, **21**, 562 (1987).
- [9] A.R. Bean, R.C. Newman. J. Phys. Chem. Sol., **33**, 255 (1972).
- [10] Ю.М. Бабицкий, Н.И. Горбачева, П.М. Гринштейн, М.Г. Мильвидский. ФТП, **24**, 1129 (1984).
- [11] L.I. Khirunencko, V.I. Shakhovtsov, V.V. Shumov. Mater. Sci. Forum, **258–263**, 1767 (1997).
- [12] E. Hild, P. Gaworzewski, M. Franz, K. Pressel. Appl. Phys. Lett., **72**, 1362 (1998).
- [13] Ю.М. Бабицкий, Н.И. Горбачева, П.М. Гринштейн, М.А. Ильин, В.П. Кузнецов, М.Г. Мильвидский, Б.М. Туровский. ФТП, **22**, 307 (1988).
- [14] D.R. Bosomworth, N. Hayes, A.R.L. Spray, G.D. Watkins. Proc. Roy. Soc. London, **317**, 133 (1970).
- [15] H. Yamasda-Kaneta, C. Kaneta, T. Ogawa. Phys. Rev. B, **47**, 9338 (1993).
- [16] I. Khirunencko, V.I. Shakhovtsov, V.J. Shumov, V.I. Yashnik. *Early Stages of Oxygen Precipitation in Silicon* (Dordrecht–Boston–London: Kluwer Academic Publishers, 1996) p. 397.
- [17] L.I. Khirunencko, Yu.V. Pomozov, M.G. Sosnin, V.K. Shinkarenko. Physica B, **273–274**, 317 (1999).
- [18] Г. Герцберг. *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул* (М., Иностран. лит., 1949) гл. 1, с. 149.
- [19] В. Ражот. *Semiconductors and Semimetals*, **42**, 191 (1994).
- [20] А.Н. Лазарев, И.С. Лазарев, И.С. Игнатъев, Т.Ф. Тенишева. *Колебания простых молекул с Si–O связями* (Л., Наука, 1991) с. 59.
- [21] В.Е. Кустов, М.Г. Мильвидский, Ю.Г. Семенов, Б.М. Туровский, В.И. Шаховцов, В.Л. Шиндич. ФТП, **20**, 270 (1986).

Редактор В.В. Чалдышев

Peculiarities of oxygen behaviour in silicon doped with tin

Yu.V. Pomozov, M.G. Sosnin, L.I. Khirunencko, V.I. Yashnik

Institute of Physics,
National Academy of Sciences of the Ukraine,
03650 Kiev-28, the Ukraine

Abstract The influence of tin doping on the oxygen absorption and low temperature ($T = 450^\circ\text{C}$) thermal donor formation has been investigated in this work. A comparison with the influence of germanium and carbon is carried out. It is found that tin, like germanium and carbon, leads to decrease of thermal donors formation efficiency in Si. It has been shown that the effect of the decline of the thermal donor formation efficiency depends on the magnitude of elastic stresses induced by doping: the higher the deformational charge of an isovalent impurity, the lower its concentration required for obtaining comparable effects.